BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-243614

(43) Date of publication of application: 27.09.1990

(51)Int.CI.

A61K 7/06 A61K 7/08

(21)Application number : **63-320075**

(71)Applicant: LION CORP

(22)Date of filing:

19.12.1988

(72)Inventor: MITAMURA JIYOUJI

KUROKAWA HIDEO

(54) HAIR COSMETIC

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a hair cosmetic containing a compound obtained by introducing an amide group into a mono-N-substituted guanidine derivative as an active ingredient, having high absorbing properties of the active ingredient to a hair and capable of providing excellent $\left(\begin{array}{cc} C - N - A_{\bullet} \end{array}\right) \begin{array}{c} N - C \\ H \end{array}$ softness and moisture retaining properties to a hair. CONSTITUTION: The hair cosmetic obtained by blending one or two or more compounds selected from a quanidine derivative expressed by the formula (R1 is 1-22C branched or straight-chain alkyl or alkenyl; A is 1-10C branched or straight-chain alkylene or alkynylene; m is 0 or 1; n is 1-5) and having an amide group in a molecule and salt thereof as an active ingredient. The hair cosmetic can provide excellent softness and moisture retaining properties to a hair and a hair which became to have hard feeling by excessively losing sebaceous matter by hair washing and further permanent wave treatment, etc., can be made soft and smooth by the hair cosmetic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

◎ 公 開 特 許 公 報(A) 平2-243614

@Int. Cl. 5

の出 顔 人

識別記号

ライオン株式会社

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)9月27日

A 61 K 7/06 7/08 8314-4C 8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

②特 顧 昭63-320075

②出 頭 昭63(1988)12月19日

@ 発明者 三田村 鸌 嗣 @ 発明者 黒川 秀雄

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

東京都墨田区本所1丁目3番7号

四代 理 人 弁理士 小島 隆司

明和一种

1. 発明の名称

毛蛰化粧料

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)

$$R^{1} \leftarrow \begin{pmatrix} C - N - A_{n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N - C \leq NH \\ NH_{n} \end{pmatrix} \qquad \cdots \qquad (1)$$

(但し、式中R*は炭素数1~22の分岐状又は 直鎖状のアルキル基又はアルケニル基であり、A は炭素数1~10の分岐状又は直鎖状のアルキレ ン基又はアルケニレン基であり、mは0又は1で ある。また、nは1~5の整数である。) で示される分子内にアミド基を持つグアニジン語 連体及びそれらの塩から遺ばれる1種又は2種以 上を有効成分として含有することを特徴とする毛

3. 発明の詳細な説明

砂化粧料。

産業上の利用分野

本発明は、有効成分の毛髪への吸着性が高く、

毛壁に優れた柔軟性や保湿性を付与し得る毛髪化 粧料に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

しかしながら、これら第4級アンモニウム塩は、 毛髪や頭皮への刺激性があるばかりでなく、吸着 中心となる荷電監索原子が長鎖及び短鎖のアルキンなる荷電監索原子が長鎖及び短鎖のアルカンはで覆われていることによる姿容を行なうと毛髪から脱離しやすい。このため、第4級アンモニウム塩を有効成分が毛壁に十分吸着し難いことから、洗髪後の毛髪に柔らかさや滑らかさを与える点でなお改良の余地があり、従って、有効成分が毛髪に良好に吸着して、毛髪の洗髪やパーマ処理後の不都合を十分に解決できる毛髪化粧料の開発が望まれていた。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、有効成分の毛製への吸着性が高く、毛製に優れた柔軟性や保湿性を付与し得る毛型化粧料を提供することを目的とする。

蘇題を解決するための手段及び作用

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討 を重ねた結果、下記一般式 (1)

$$R^* \leftarrow \left(\bigcap_{N=1}^{\infty} \bigcap_{N=1}$$

ることにより得られる上記(1)式の化合物はに、 かっテンパク質機能との類和性が変性性が ののかりがは、毛髪にの変性に、 を受けると共に、 を受けると、 をの分かのでする。 をではないがして、 ののでする。 をではないが、 ののでする。 をではないが、 ののでする。 をではないが、 ののでする。 をではないが、 ののでする。 をではないが、 をではないが、 をではないが、 をではないが、 をではないが、 をではないが、 をでいる。 をでいな。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 をでいる。 を

以下、本希明につき更に詳述する。

本発明の毛髪化粧料は下記一般式 (1)

$$R^{1} \leftarrow \begin{pmatrix} C - N - A_{n} \end{pmatrix}_{0} N - C \stackrel{>}{\sim}_{NH} NH_{s} \qquad \cdots \qquad (1)$$

で示される分子内にアミド基を持つグアニジン誘 導体やそれらの塩を有効成分として含有する。 (但し、式中R*は炭素数1~22の分岐状又は 直鎖状のアルキル基又はアルケニル基であり、A は炭素数1~10の分岐状又は直鎖状のアルキレン基又はアルケニレン基であり、mは0又は1で ある。また、nは1~5の整数である。) で示される分子内にアミド基を持つグアニジン誘 選体やそれらの塩を有効成分として含有する毛型 化粧料は、かかる有効成分が毛盤に良好に吸着し て、毛盤に優れた柔軟性や保湿性を付与し得るこ

とを見い出した。

即ち、モノーNー置換グアニジン誘導体は、分子内に強塩基性基であるグアニジン基を有し、この基はカルボキシアニオンなどの共鳴型1 価アコオン種と強固な双子性イオン体を作り得る強型1 かでが、共鳴型1 がでからますが、では、からないでは、対りでは、からないでは、対して極めて親和性が良く、かったいでは、対して極めて親和性が成することがあるが、このモノーNー置換がアニジン誘導体の置換基中にアミド基を進入す

ここで、(1)式中の置換接 R^3 は、炭素数 1 ~ 2 2 、 好ましくは 1 1 1 2 3 3 の分岐状又は直鎖状のアルキル甚又はアルケニル基であり、例えば $C_{11}H_{22}-$, $C_{12}H_{23}-$, $C_{12}H_{23}-$, $C_{12}H_{23}-$, $C_{14}H_{23}-$, $C_{15}H_{23}-$, C

また、置換基Aは、炭素数1~10、好ましくは2~6の分岐状又は直鎖状のアルキレン基又はアルケニレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、インプロピレン基、2~ペンテニル基、2~エチルブチレン基などが挙げられ、nは1又は0である。

なお、nは1~5の整数である。

更に、(1) 式のグアニジン誘導体は、通常、塩の形で配合され、具体的には塩酸塩等の無機酸塩、グリコール酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酸性アミノ酸塩等の有機酸塩などとして用いることができるが、水への溶解性等の点から無機酸塩とする場合は塩酸塩、有機酸塩とする場合はグリコー

ル酸塩が宜ましい。

この場合、(1)式のグアニジン誘導体及びその塩は、1種を単独で配合しても、2種以上を併用してもよく、また、その配合量は別に制限されないが、全体の0.05~10%(重量%、以下間様)、特に0.7~5%とすることが好ましい。配合量が0.05%未満では柔軟性付与効果が十分でない場合があり、10%を越えると経済的に不利であるばかりでなく、むしろべたついて重い仕上りになる場合がある。

本発明の毛髪化粧料は、ヘアーリンス剤、スプレー型又はディスペンサー型のヘアコンディショナー、ヘアートリートメントでき、また形態として概要することができ、また形態としてでき、溶液状、均一分散状、不均一分散状、乳明の毛質のいずれの剤型にも調製し得るが、本発明の毛髪化粧料には、上述した必須成分に加え、その目的、用途、剤型等に応じ、適宜な成分を選択配合でき、例えばセタノール、ステアリルコール、インセタノール等のア

毛壁をアニオン界面括性剤で洗浄し、正常毛束(10g,20cm)を得た。

更に、この正常毛束に5%チオグリコール酸アンモニウム被を毛束1に対して浴比30の割合で加え、pH9.6として7分間浸漬した。水洗後、3%臭素酸カリウムを毛束1に対して浴比40の割合で加え、この中に毛束を10分間浸渍した後、十分水洗して瓜乾し、ダメージ毛束(コールドウェーブ毛束)を得た。

次に、上記正常毛束とダメージ毛取とを使用して、これら毛束それぞれに第1段に示す有効成分の1.0%溶液を1.0%流布し、良く節通しした。更に、毛束を40℃、250㎡の温水中にて上下浸湿を5回行なうという工程をすずぎ1回とし、すすぎ回数2回、4回、8回において毛束に残存する成分をエタノールを練媒としたソックスレー抽出器にて抽出し、エタノールを減圧の対象になり残存成分を定量した。

結果を第1表に示す。なお、残存成分量は4回

ルコール、ジメチルポリシロキサン等のシリコーン油やその他の油分、ポリオキシエチレン誘導体等の非イオン性界面活性剤、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸、更には溶剤、乳化剤、湿潤剤、ふけ止め剤、酸化防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、番料、着色料などの従来から用いられている他の成分を任意に配合することができる。なお、その配合量は特に制限されず、通常量とすることができる。

発明の効果

本発明の毛強化粧料は、有効成分として(1) 式のグアニジン誘導体やその塩を配合したことにより、有効成分の毛強への吸着性が高く、毛強に優れた柔軟性や保湿性を付与することができ、洗機、更にはパーマ処理などで皮脂が過剰に失われるなどして、パサパサして硬い感触になった毛強を柔らかにかつ滑らかにすることができる。

次に、実験例にて本発明に保る有効成分の効果 を具体的に示す。

(突啟例1)

迦定の平均値とした。

]						ы	te te		* *	・・シモ	**
	•	Æ	S	44		þ	寸 ぎ 回	故	4 4	(II)	益
						回2	4 🖾	8	203	46	8回
*	7 7		C-N-C	C11 H21 C-N-C1 H12 NHC NH . HC2	H. HCf	8.514		8.1mg 7.2mg 9.3mg 9.1mg 8.6mg	9.3≝€	9.1 mg	8,6
4			-N-C	C,1H,C-N-C,H,NHC,NH,HC	· HC	8.5	8.0	7.2	9.3	9.0	8.7
9 1	y #		-N-C	Cithi, C-N-CiH, NHC NH, HCA	•нс.	8.7	8.4	7.5	9.5	9.2	8.8
	致 华		-N-C	C,1H,1G-N-C,H,NHC NH, HCA	·HC	0.6	8.9	8.1	9.6	9.4	g. g
15	€ ₩		-N-C	C ₁₁ H ₃₁ G-N-C ₅ H ₄ NHC NH. HCt	·HC	9.0	8.8	8.2	9.6	9.5	6.9
式 \$	開山銀子		C. Her N(CHs), Cr), Ct ⁹		6.0	4.7	4.0	6.5	5,1	4.1
女 品	プウム車		C ₁₀ H ₅ , N(CH ₂), Ct ⁹), Ct		8.7	6.0	4.7	8.0	6.3	ъ. 0

第1 表の結果より、アミド基を有するグアニジン誘導体の塩は、第4 級アンモニウム塩と比較して、洗浄後の毛壁への初期(すすぎ2回)吸着量が多い上、すすぎ回数を増やしても毛壁への残存量の低下が少なく、優れた吸着性を有することが

更に、第4級アンモニウム塩は、洗浄後の正常 毛よりもダメージ毛(コールドパーマ毛)に対する 初期吸着量がやや多いが、すすぎ回数が増えるに つれてダメージ毛から脱落していく挙動が顕著で あり、8回すすぎ後にはダメージ毛と正常毛との 残存量がほぼ同程度になってしまった。これに対し、 上記グアニジン誘導体の塩は、ダメージ毛に対す る初期吸着量も多い上、すすぎ回数増加に伴うダ メージ毛からの脱落も少ないことが顾著であった。

それ故、上記グアニジン誘導体の塩は、洗浄後 の正常毛に対して高い吸着性を示すばかりでなく、 コールドウェーブ等で損傷し、より銀水的になっ たタンパク質複紙であるダメージ毛に対しても傷 めて堅牢な吸着を起こす性質を持っていることが

明白になった。

従って、今まで市場に見られる洗婆やパーマなどによる損傷毛を対象とした幾多のリンスやトリートメント等はほとんどが第4級アンモニウム塩を主成分とするものであるが、上記グアニジン誘導体の塩は、第4級アンモニウム塩に代わって損傷毛を対象とした毛壁化粧料の有効成分として効果があることがわかった。

〔実験例2〕

第2数に示す有効成分の1、0%溶液を用い、 実験例1と関機に洗浄済の正常毛束を2回すすい で処理し、風乾した。風乾後、毛束の中で長径及 び短径が各々60㎞以上80㎞以下の比較的円柱 形に近い毛壁を選択的に抽出し、この毛壁100 本の両端を12㎜離した幅40㎜,長さ52㎜の 紙片2枚それぞれに上下0、5㎜間隔で貼り付け た。これを検体として、純曲げ試験器にて曲げ硬度を測定した。

結果を第2表に示す。なお、曲げ硬度は4回測 定の平均値である。

数 数 女 里	40% 60% 80%	.нся 0.63 0.71 0.80	нся 0.63 0.70 0.80	.нса 0.65 0.72 0.80	NH, CH, 0.64 0.75 0.80	NH OH 0.66 0.74 0.80	1	0.56 0.65 0.79	
世 路 現 中		C1, H2, C-N-C, H2, NHC NH	C,H,C-N-C,H,NHC=NH,HCe	C ₁ ,H ₃ ,G-N-C ₂ H ₄ NHC NH . HC ^g	C,1H, C-N-C,H, NHC NH,) NHC	C,,H,,NHC,NH,	C.,H,,N(CH,),Ct	¥ 11
r		* 1		λ 3%		• ह क्	アルキルガフニジン	数4級アン モニウム塩	-11

第2 表の結果より、本発明に係るアミド益を有 するグアニジン誘導体の塩で処理した毛束の曲げ 強度は、アルキルグアニジン塩酸塩又は第4級ア ンモニウム塩で処理した場合や未処理の洗浄毛束 の曲け強度よりも低く、上記グアニジン誘導体の 塩は柔軟効果に優れていることが確認された。

(実験例3)

実数例2と同様に処理した毛束について、第3 表に示す湿度に調湿後、幅4cmに広げて交差角 90°に並べ、ちょうど交点に当る部分を直径 4 cmの円状の穴のあいたホルダーではさみ、この 部分の毛髪の設面水分を近赤外表面水分針にて測 定した。

結果を第3数に示す。なお、表面水分係数は3 回測定の平均値である。

		# F	150	4 54	\$			72	眩
_[2	40%	809	80%	806
	*	C, H,,	C,H,,G-N-C,H,,NHC NH	H, NH	ICENH . HCB	89.0	0.71	0 8 0	0 8 0
Ħ	^		r. •0		NFI	2		}	3
	11	с, Н.,	C.H.C-N-CH,NHC NH	H, NH	CONH . HCA	8 9 0	2.0	000	0
14	2		H O		NH.	;	? 		0.0
	۸	ς, H,ς	CーNーC	H, NH	C,H,C-N-C,H,NHC NH · HC				
	**		н =0		,NH,	o. 6.	0.72	0.80	0.8.0
F	妝			-	HO HN				
	*	Ω, H.,	16-N-C	H.	CALLA + C - N - CALL + NHC NH CH.	0.64	0.75	0.80	0.80
盟	6			-	HO UM				
	翻	Cas Han	+C-N-C	,	CH., +C-N-C.H.+NHC\NH. CH.	99.0	0.74	0.80	0.80
¥	アルキルグアニジン	C,, J	C. H., NHC NH.		· HC4	0.58	0.68	0.79	0.78
≆	第4級アン モニウム恒		C.H., N(CH,), CI	ago,		0.56	0.65	0.79	0.79
떕		**	製		쾂	0.52	0.52 0.61	0.70	0.75

第3表の結果より、本発明に係るアミド基を有 するグアニジン誘導体の塩で処理した毛束は、ア ルキルグアニジン塩酸塩又は第4級アンモニウム 塩で処理した場合や未処理の洗浄毛束に比べて、 高湿側での表面水分係数に差異は認められないが、 低湿側における表面水分係数が高く、それ故、上 記グアニジン誘導体の塩は低温度における水の固 着能が強く、保湿性付与効果に優れていることが わかった。

以下、突旋例を示して本発明を具体的に説明す るが、本発明は下記実施例に制限されるものでは ない。

(実施例1)

下記組成のヘアーリンス組成物を調製した。

セタノール/ステアリルアルコール 2.5 " (容量比1:1の混合物)

ポリオキシエチレン(付加モル数30) 1:0 # グリセリルモノイソステアレート

プロピレンガリコール 7.0 " 料 0.5 " 特製水 残 部 100.0重量%

この組成物について、グアニジン誘導体塩の代 わりにステアリルトリメチルアンモニウムクロラ イドを用いた以外は同組成のヘアーリンス組成物 と比較した使用感を10名の女性パネラーが官能 評価したところ、10名中6名がグアニジン誘導 体塩含有組成物の方が使用感が良好であると評価 した.

[実施例2]

£ŧ

鍛

下記組成のヘアーリンス組成物を調質した。

グアニジン誘導体塩 0.8 纸景% 'ин. Т соон/ セタノール/ステアリルアルコール 2.5 " (容量比1:1の混合物) ソルピタンセスキオレエート 1.0 # ジメチルポリシロキサン 1.5 "

(500センチストークス)

0.4 " イソプロピルパルミテート

0.7 " ポリオキシエチレン(付加モル数30) 硬化ヒマシ油ステアレート

0.5 " 料

現 部 粒 製 水

100.0重量%

15名の女性パネラーが官能評価を行なった結 県、15名中10名が仕上り時に毛壁が滑らかで あると共に、優れたしっとり感があると評価した。 〔契簰例3〕

下記組成のヘアートリートメント組成物を調製 した.

$$\begin{pmatrix}
C^{2} H^{2} + \begin{pmatrix}
C - N - C^{2} H^{4}
\end{pmatrix} NHC \leq_{NH}^{NH^{2}} \cdot CH^{2}$$

セタノール/ステアリルアルコール 3.0 # (容量比3:7の混合物) ラノリン 0.5 " ポリオキシエチレンラウリル 0,2 " エーテルサルフェイト ポリオキシエチレン(付加モル数20) 1.0 " 硬化ヒマシ油トリイソステアレート ポリオキシエチレン(付加モル数25) 0.5 " トリメチロールプロパンイソステアレート ポリオキシエチシン(付加モル数40) 0.15 " ノニルフェニルエーテル 0.5 " 料 耤 製 残 部

100.0煎量%

この組成物の使用感をパーマ処理した女性パネ ラー20名が官能評価した結果、グアニジン誘導 体塩の代わりにステアリルトリメチルアルモニウ ムクロライドを用いた同様のヘアーリンス組成物 に比べ、20名中14名が使用感が良好であると 評価し、この14名中8名は使用感が極めて良好 であると評価した。

(自 発) 统 **#10** 正 253

平成2年2月6日

特許庁長官 古田 文 段 國

- 1. 事件の表示 昭和63年特許顯第320075号
- 2. 雅明の名称 毛登化粧料
- 3. 補正をする者 亦件との関係

特許出願人

東京都區田区本所1丁目3番7号 佳 所 (676) ラ イ オ ン 株式会社 Œ 代表者 小林 敦

4.代 理 人 7104

東京都中央区銀座3丁目11番14号 ダパクリエートビル5階 電話(545)6454

Æ 弁理士 (7930) 小 島 隆 町

5. 紹正の対象 明福書の「発明の詳細な説明」の概。

2t

(1) 明細書第14頁の第3表を下記の通り訂正 する.

特開平2-243614(7)

(2) 同第16頁の第3表を下記の通り訂正する。

r	_						,						
	曲げ眼度 (cfcd/ca)	0.270		0. 266	0.259	;		0. 260	4	0, 258	0,278	0.272	008.00
第2数	有 効 成 分	CANH, C-N-CAH, NHC NH, HCt	C., H., CNC.H.NHC NH . HC2	H NH	C, H, G-N-C, H, NHC NH . HCP	O H	HNACHE	Change H CHANCANA, CH.	HNZOIR	Caran II H Cara NH. CH.	CI, Hi, NHC NH . HC!	C, H, N(CH,	米」也
		× 1	× 11	2	۸	**	撒	#	6	璽	アガキドグアニジン	第4級アン モニウム塩	
			H	Ħ	K .		5		蝠		共	*	問

					1 -	相対	湿。	100
		有效	咸	分	40%	60%	80%	90%
	1	C., H., C-N-	C. H. NH	ICENH · HCs	0.63	0.71	0.80	0.80
本	=	C,,H,,C-N-	C.H.NH	C ^{NH} · HCs	0.63	0.70	0.80	0.80
発	ジン				+			
明	129	C,,H,,C-N-	C.H.NH		0.65	0.72	0.80	0.80
-73	体	C"H" (C-N	-C.H.	NHC ^{NH} CH.	0.64	0.75	0.80	0.80
品	の塩	C., H., (C-N-			0.66	0.74	0.80	0.80
比	アルキル グアニジン	C ₁ H ₁ NHC		ICS .	0.58	0.69	0.79	0.79
較	第4級アン モニウム塩	C.,H.,N(CI			0.56	0.65	0.79	0.79
옯		未 5	ů.	理	0.52	0.61	0.70	0.75

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.